



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **135724**

(13) **U**

(51) МПК

C23G 1/02 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2019 01610**

(22) Дата подання заявки: **18.02.2019**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **10.07.2019**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.07.2019, Бюл.№ 13**

(72) Винахідник(и):

**Смірнова Ольга Леонідівна (UA),
Пилипенко Олексій Іванович (UA),
Смірнова Селіна Дмитрівна (UA),
Морченко Єгор Володимирович (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",
вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)**

(54) ЗАСІБ ДЛЯ ЧИЩЕННЯ ВИРОБІВ ЗІ СРІБЛА І ЙОГО СПЛАВІВ

(57) Реферат:

Засіб для чищення виробів зі срібла і його сплавів містить тіосечовину, етиловий спирт, воду, сульфамінову кислоту і гліцерин.

UA 135724 U

Корисна модель належить до галузі хімічної обробки металевої поверхні, а саме до засобів для очищення виробів зі срібла і його сплавів у кислих розчинах, і може бути використана в побуті та промисловому виробництві для зняття забруднень і усунення потемніння поверхні ювелірних і столових виробів, предметів прикладного мистецтва й антикваріату.

5 Срібні вироби під впливом повітря тьмяніють і змінюють свій зовнішній вигляд, що призводить до втрати декоративних і функціональних якостей. Якщо срібні вироби за технологією покривають золотом чи родієм, їх поверхня повинна бути ідеально підготовлена, а саме бути вільною від оксидних і сульфідних плівок, що обумовлюють потемніння срібла.

10 Процес хімічного очищення поверхні благородних металів, до яких відноситься срібло, має переваги в порівнянні з іншими відомими способами - механічного впливу, ультразвукової обробки та ін. через свою економічність, універсальність, малі втрати металів і, в деяких випадках, через поліпшення властивостей поверхневих шарів оброблюваних виробів. Характерними особливостями ювелірних виробів є їх складність, наявність великої кількості елементів зі складним рельєфом, ажурність конструкцій. Матеріал виробів має порівняно

15 невисоку твердість і велику пластичність, що істотно ускладнює процес очищення іншими (нехімічними) способами.

Найпростішим способом очищення срібла є очищення суспензією, що готується з крейди та водного розчину аміаку, або пропонується склад [1], що включає сіль тетрадіаміну (Трилон Б) і харчову соду у водному розчині до утворення кашоподібної маси. Однак крейда і сода є абразивами, і після такої обробки полірований стан поверхні виробів може бути ушкодженим.

20 Для очищення потьмянілих виробів зі срібла і його сплавів також застосовують ціанідні розчини, а саме 10 %-ний розчин ціаніду калію [2]. На швидкість очищення позитивно впливає введення в робочий розчин окиснювачів - хлору, йоду, пероксиду водню, кисню. Але застосування ціанідного способу обмежується надзвичайною отруйністю ціанідів (1 клас небезпеки), а також стічних вод, що утворюються в процесі очищення.

25 Багато засобів для хімічного очищення срібла містять у своєму складі тіосечовину, яка в присутності кислот сприяє ефективному видаленню сульфідних плівок із поверхні виробів.

Для видалення сульфідної плівки з поверхні срібла рекомендовано розчин [3], що містить у своєму складі сульфатну кислоту, тіосечовину, сульфатну сіль п-метилалюмінофенола (метол)

30 та ізонікотинову кислоту при наступному співвідношенні компонентів, г/л:

сульфатна кислота	20-25
тіосечовина	80-100
метол	2-5
ізонікотинова кислота	6-10

Однак на практиці такий розчин дуже повільно знімає плівку сульфідів срібла. При обробці в ньому срібних і особливо посріблених виробів відбувається хімічне руйнування основи, бо ізонікотинова кислота і метол є лише сповільнювачами травлення, але не інгібіторами корозії.

Відомим є склад для очищення срібла, що містить ПАР, тіосечовину і хлоридну кислоту [4],

35 мас. %:

тіосечовина	8
хлоридна кислота	5
ПАР	0,5

Для запобігання повторного утворення сульфідів на поверхні срібла в процесі очищення через даний розчин слід продувати повітря. Присутність хлоридної кислоти при накопиченні іонів срібла веде до утворення нерозчинної сполуки - хлориду срібла, що робить розчин мутним, малоефективним і непридатним до експлуатації.

40 Відомим є склад для чищення та антикорозійної обробки виробів із сплавів кольорових і дорогоцінних металів [5], який містить ПАР у вигляді емульгаторів ОП-7 або ОП-10, ортофосфорну кислоту, тіосечовину і розчинники у вигляді етилового спирту і води при наступному співвідношенні компонентів, г/л:

емульгатор ОП-7 або ОП-10	5-10
тіосечовина	65-80
ортофосфорна кислота	10-20
етиловий спирт	60-65
вода	решта

45 Даний розчин має серйозний недолік з точки зору впливу на навколишнє середовище, тому що емульгатори ОП-7 і ОП-10 характеризуються незадовільним ступенем біологічного розкладання.

Універсальним засобом для чищення виробів із кольорових, дорогоцінних металів і сплавів є розчин, в якому замість сульфатної кислоти використовується лимонна кислота [6]. При цьому

водний розчин тіосечовини додатково містить спирт гідролізний і ПАР (рідке мило) при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

тіосечовина	3-10
лимонна кислота	1-5
спирт гідролізний	20-25
ПАР	1-2,5
вода	решта

На жаль через такий склад розчину термін придатності засобу є нетривалим. Також вміст рідкого мила робить цей розчин непридатним для подальшого вилучення з нього дорогоцінного металу.

У ювелірній практиці для очищення срібних виробів використовується водний розчин, що містить тіосечовину (80 г/л) і сульфатну кислоту (10 г/л), або з метою очищення срібних виробів пропонується склад розчину [7], г/л:

тіосечовина	60
сульфатна кислота	60
спирт етиловий	3
миючий засіб ОП-10	5

Присутність у складі розчину значної кількості сульфатної кислоти робить його агресивним до металевої поверхні та абсолютно непридатним для обробки срібних виробів із каменями, а емульгатор ОП-10 погано розкладається в стічній воді і завдає шкоди навколишньому середовищу.

Даний розчин є найбільш близьким за своїм складом, технічною суттю і призначенням до засобу, що заявляється, тому таке рішення вибране як найближчий аналог.

В основу корисної моделі поставлена задача, яка полягає в тому, щоб прискорити процес очищення срібних виробів, а також створити універсальний, нетоксичний засіб, який не містить абразивних матеріалів (часток), що дозволяє використовувати його для ювелірних прикрас, у побуті, реставрації та інших галузях, де необхідне делікатне очищення срібної поверхні.

Поставлена задача вирішується тим, що засіб для чищення виробів зі срібла і його сплавів, що містить тіосечовину, етиловий спирт і воду, згідно з корисною моделлю додатково містить сульфамінову кислоту і гліцерин при наступному співвідношенні компонентів, г/л:

тіосечовина	8-12
сульфамінова кислота	25-30
спирт етиловий	20-25
гліцерин	5-10
вода	решта

Всі компоненти розчину виконують певні функції. Тіосечовина сприяє відновленню оксидних і сульфідних сполук срібла та ефективному видаленню їх з поверхні виробів за рахунок утворення комплексів. Сульфамінова кислота є емульгатором та підтримує кислий рівень рН, що забезпечує стабільність засобу. Етиловий спирт виконує функцію органічного розчинника і сприяє блиску очищеної поверхні. Гліцерин додається для зниження адгезії плівки продуктів розчинення до поверхні оброблюваних виробів.

Перевагою даного засобу, в порівнянні з прототипом, є заміна сульфатної кислоти, що є небезпечною рідиною і прекурсором, на сульфамінову кислоту, яка, на відміну від першої, не є прекурсором, випускається в сухому вигляді та є цілком безпечною в експлуатації.

Для приготування даного засобу беруться компоненти, що знаходяться в магазинах реактивів у відкритому продажу в порційних упаковках.

Тіосечовина - кристалічна речовина білого кольору, розчинна у воді. Утворює солі з мінеральними кислотами, з солями ряду металів дає комплексні сполуки. Хімічна формула: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Клас безпеки: 2. Застосовується в хімічному синтезі, у виробництві лікарських препаратів.

Сульфамінова кислота - кристалічна речовина від білого до світло-сірого кольору, добре розчинна у воді. Хімічна формула: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Клас безпеки: 3. Використовується для очищення промислової апаратури від мінеральних відкладень (солей жорсткості, окисних плівок), а також для виробництва синтетичних миючих засобів.

Спирт етиловий (етанол) - безбарвна легко рухома рідина. Змішується в будь-яких пропорціях з водою, спиртами, ефіром, гліцерином та іншими розчинниками. Хімічна формула: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Клас безпеки: 4. Застосовується як розчинник в багатьох галузях промисловості (лакофарбовій, фармацевтичній), як дезінфікуючий засіб, для товарів побутової хімії.

Гліцерин - в'язка прозора рідина, найпростіший представник триатомних спиртів. Хімічна формула: $C_3H_8O_3$. Клас небезпеки: 4. Гліцерин застосовують у медицині, шкіряному виробництві, в текстильній промисловості, в друкарській справі, у виробництві пластмас, тощо.

Пропонований засіб одержують шляхом механічного змішання всіх компонентів у термостійкому скляному хімічному посуді. Для цього попередньо в дистильованій воді розчиняють тіосечовину. З метою прискорення процесу розчинення тіосечовини воду підігрівають до температури 50-60 °С. Окремо в дистильованій воді розчиняють сульфамінову кислоту, після чого отриманий розчин кислоти додають до розчину тіосечовини і перемішують. Потім у розчин поступово додають допоміжні речовини - етиловий спирт і гліцерин. Дану суміш ретельно перемішують до отримання однорідної рідини і доводять до об'єму 1 л.

Процес хімічного очищення потьмянілих виробів зі срібла і його сплавів проводять у наступному порядку. Спочатку вироби знежирюють рідким миючим засобом і ретельно промивають водою. Далі вироби поміщають у ємність з отриманим розчином до повного (або часткового) занурення і витримують у засобі протягом 1-2 хвилини. Час очищення виробів залежить від ступеню забруднення поверхні, але, як правило, не перевищує 5 хвилин. Кінець очищення оцінюють візуально по зникненню чорного або сірого нальоту. Потьмяніла поверхня здобуває свій первісний вигляд. Після очищення вироби промивають водою і, при необхідності, витирають сухою м'якою тканиною. Очищена поверхня виробів має світлий сріблястий вигляд і блиск, що зберігаються протягом тривалого часу.

Пропонований засіб швидко й ефективно очищує поверхню. Він є придатним для всіх сплавів срібла і посріблених поверхонь. Його можна застосовувати для виробів із дорогоцінними каменями. Але для срібних виробів із декоративним чорнінням поверхні даний розчин не слід застосовувати, бо це може призводити до небажаного видалення черні.

Даний засіб для чищення виробів зі срібла і його сплавів має задовільний рівень водневого показнику ($pH=1,5-2$). Це малотоксичний і неагресивний розчин, його приготування та здійснення способу очищення не потребує застосування дорогих, дефіцитних реагентів і складних технічних умов. Тому засіб є технічно доступним як для промислового виробництва, так і для звичайної лабораторії. Термін придатності засобу - 2 роки.

Таким чином, подані дані свідчать про те, що застосування засобу, котрий заявляється, дозволяє підвищити швидкість очищення, якість і товарний вигляд виробів зі срібла і його сплавів при його повній безпеці для оточуючого середовища. Даний засіб не містить абразивних матеріалів, а отже не дряпає поверхню, є універсальним і простим в експлуатації, доступним і недорогим для його виробництва. Засіб можна застосовувати в побуті, в ювелірній практиці, в антикварних, магазинах, в сховищах музеїв при реставрації виробів, що мають художню та історичну цінність.

Джерела інформації:

1. Патент Російської Федерації № 2453635 С2, МПК С23G 1/00, 2012.
2. Химия в реставрации: справочное пособие / Никитин М. К., Мельникова Е. П. - Л.: Химия, 1990.-302 с.
3. Авторське посвідчення СРСР № 1033573 А, МПК⁶ С23G 1/06, 1983.
4. Справочник по художественной обработке металлов: справочник / Гутов Л. А., Никитин М. К. - СПб: Политехника, 1994.-436 с.
5. Магницкий О. Н. Художественное литье: учеб. для вузов по спец. "Технология худож. обраб. материалов" / О. Н. Магницкий, В. Ю. Пирайнен. - СПб: Политехника, 1996.-231 с.
6. Патент України на винахід № 53773 С2, МПК 7 С23G 1/02, С23G 1/04, С23G 1/06, С23G 5/00, 2003.
7. Халилов И. Х. Гальванотехника для ювелиров: практ. пособие / И. Х. Халилов. - Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2003.-60 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Засіб для чищення виробів зі срібла і його сплавів, що містить тіосечовину, етиловий спирт і воду, який **відрізняється** тим, що додаткового містить сульфамінову кислоту і гліцерин при наступному співвідношенні компонентів, г/л:

тіосечовина	8-12
сульфамінова кислота	25-30
спирт етиловий	20-25
гліцерин	5-10
вода	решта.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601